

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001119

International filing date: 27 January 2005 (27.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-038841
Filing date: 16 February 2004 (16.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

31. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 1 6 日
Date of Application:

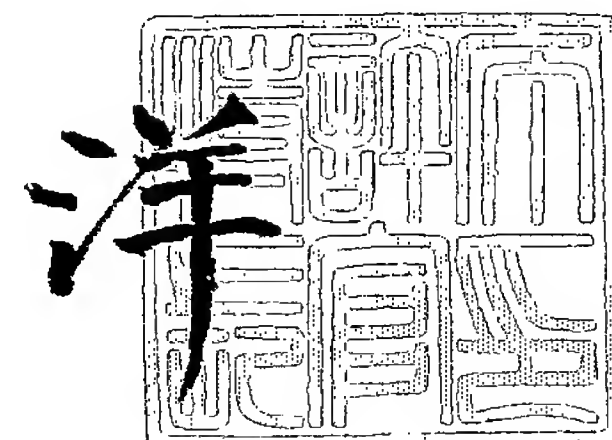
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 3 8 8 4 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 3 8 8 4 1]

出 願 人 株 式 会 社 カ ネ カ
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 1 0 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 B040067
【提出日】 平成16年 2月16日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 31/04
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市木の岡町 2 4 - 7 - 1 0 1
 【氏名】 目黒 智巳
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市桜野町 1 - 1 8 - 6 - 1 0 1
 【氏名】 福田 丞
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県神戸市西区美賀多台 1 丁目 2 - W 1 4 0 6
 【氏名】 山本 憲治
【特許出願人】
 【識別番号】 000000941
 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社
 【代表者】 武田 正利
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005027
 【納付金額】 21,000円
【その他】 国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成15年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽光発電技術研究開発委託事業」、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの）
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

製膜室中に有機亜鉛、担体気体、および酸化剤を導入し、酸化亜鉛を主成分とする膜を前記製膜室内に配置された基板上に形成する方法であって、前記担体気体が水素であることを特徴とする酸化亜鉛膜の形成方法。

【請求項 2】

前記有機亜鉛がジエチル亜鉛であることを特徴とする請求項 1 に記載の酸化亜鉛膜の形成方法。

【請求項 3】

前記酸化剤が水であることを特徴とする請求項 1 に記載の酸化亜鉛膜の形成方法。

【請求項 4】

前記製膜室に第三族元素からなる化合物を導入し、該第三族元素が微量添加された酸化亜鉛膜を前記基板上に形成することを特徴とする、請求項 1 に記載の酸化亜鉛膜の形成方法。

【請求項 5】

前記第三族元素からなる化合物が、ジボラン (B_2H_6) あるいはトリメチルアルミニウム ($(CH_3)_3Al$) であることを特徴とする請求項 4 に記載の酸化亜鉛膜の形成方法。

【請求項 6】

透明絶縁基板上に順次積層された透明電極層、少なくとも 1 の非晶質シリコン系光電変換ユニット、少なくとも 1 の結晶質シリコン系光電変換ユニット、および裏面電極層を含み、
前記裏面電極層に請求項 1 に記載の方法で形成した酸化亜鉛膜を含むことを特徴とする、タンデム型薄膜光電変換装置。

【請求項 7】

透明絶縁基板上に順次積層された透明電極層、少なくとも 1 の非晶質シリコン系光電変換ユニット、少なくとも 1 の結晶質シリコン系光電変換ユニット、および裏面電極層を含み、前記透明電極層に請求項 4 に記載の方法で形成した酸化亜鉛膜を含むことを特徴とする、タンデム型薄膜光電変換装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化亜鉛膜の形成方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は高透過、低抵抗、かつ優れた表面形状を有する酸化亜鉛膜の形成方法とそれを用いた太陽電池および太陽電池の形成方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、太陽電池などの各種受光素子や液晶、PDP、ELなどの表示素子用透明電極用材料として、透明導電膜の重要性がますます高くなっている。中でも太陽電池用透明導電膜には、高い透明性と導電性、光を有効に活用するための表面凹凸形状を有することが必要である。これまで、透明導電膜としては、錫を微量添加（以下ドーパと記す。また、以下微量添加された物質をドーパントと記す）した酸化インジウム(In_2O_3)や、アンチモンやフッ素をドーパし導電性を持たせた酸化錫(SnO_2)、や酸化亜鉛(ZnO)膜などが知られている。酸化インジウム膜（以下ITOと呼ぶ）は導電率が高く広く用いられているが、原料であるInが希少金属であり生産量が少ないため透明導電膜の需要が増加した場合には安定供給に問題がある。また高価であるため低コスト化にも限界がある。 SnO_2 はITOより安価であり、また自由電子濃度が低いため高透過率の膜が得られるが、導電率が低く、耐プラズマ性が低いことが欠点である。これに対し亜鉛は資源として豊富であり安価である。また酸化亜鉛膜は耐プラズマ性が高い、移動度が大きいことため長波長光の透過率が高いなどの特徴があることから、太陽電池用透明導電膜としても適しておりITOや SnO_2 の代替材料として酸化亜鉛を主成分とする透明導電膜の開発が進められている。

【0 0 0 3】

酸化亜鉛膜の形成方法としては、主にスパッタ法やCVD法が挙げられる。スパッタ法は抵抗率、透過率、および膜表面の形状の制御が比較的困難であり、また製造装置が高価であることから製造コストが高くなる。一方CVD法は高透過な膜が得られやすく、膜表面の形状の制御も容易である。また、スパッタ法と比較して製造装置も安価である。

【0 0 0 4】

このようなCVD法を用いた酸化亜鉛膜の形成方法としては、特許文献1に開示されているが、担体気体としてAr、He、 N_2 を用いている。Ar、Heは高価であり製造コストが高くなる。また N_2 を含めこれらのガスは熱伝導率が比較的小さく、基板表面温度が安定するまでの均熱時間や基板内の温度分布の均一性にとって不利である。特許文献2では、原料の酸化剤として重水(D_2O)を用いることで、結晶配向性、表面形状の制御を行っているが、同じく原料である重水が高価であるという問題がある。

【特許文献1】 特公平6-82665

【特許文献2】 特開平7-94024

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

本発明は、従来技術が有していた上記の欠点を解決し、高透過、低抵抗、かつ優れた表面形状を有する酸化亜鉛膜の安価な形成方法とそれを用いた太陽電池を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 6】

本発明は基板を有する製膜室中に有機亜鉛、担体気体、および酸化剤を導入し、酸化亜鉛を主成分とする膜を前記製膜室内に配置された基板上に形成するにあたり、前記担体気体が水素であることを特徴としている。

【0 0 0 7】

また前記有機亜鉛はジエチル亜鉛であり、前記酸化剤は水であることが好ましい。

【0 0 0 8】

前記製膜室に第三族元素からなる化合物を導入し、該第三族元素がドーピングされた酸化亜鉛膜を前記基板上に形成することを特徴とし、該第三族元素からなる化合物は、ジボラン (B_2H_6) あるいはトリメチルアルミニウム ($(CH_3)_3Al$) であることが好ましい。透明絶縁基板上に順次積層された透明電極層、少なくとも 1 の非晶質シリコン系光電変換ユニット、少なくとも 1 の結晶質シリコン系光電変換ユニット、および裏面電極層を含むタンデム型薄膜光電変換装置において、裏面電極層に該三族元素がドーピングされていない酸化亜鉛膜からなることを特徴とするタンデム型薄膜光電変換装置を提供するものとする。また透明絶縁基板上に順次積層された透明電極層、少なくとも 1 の非晶質シリコン系光電変換ユニット、少なくとも 1 の結晶質シリコン系光電変換ユニット、および裏面電極層を含むタンデム型薄膜光電変換装置において、透明電極層に該三族元素がドーピングされた酸化亜鉛膜からなることを特徴とするタンデム型薄膜光電変換装置を提供するものとする。

【発明の効果】

【0 0 0 9】

本発明によれば、高透過、低抵抗、かつ優れた表面形状を有する酸化亜鉛膜を安価に提供することが出来る。また水素のような熱伝導率の大きい気体を利用することで熱的安定性が向上し、製膜温度の均一性の向上や製膜タクト時間を短縮することが出来る。さらにこの酸化亜鉛膜を用いることにより、タンデム型薄膜光電変換装置の出力特性を改善することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 1 0】

本発明による酸化亜鉛膜を形成する方法においては、基板を有する製膜室中に、有機亜鉛、担体気体、酸化剤が導入される。基板は $50^{\circ}C \sim 300^{\circ}C$ の範囲に、好ましくは $100^{\circ}C \sim 200^{\circ}C$ の範囲に加熱されることが望ましい。有機亜鉛、酸化剤は液体であるが気体状で導入される。その方法としては、原料を加熱、気化しガス状にして導入しても良い。また原料の入った容器に、水素などのガスを導入、バブリングし気化させ製膜室内に導入しても良い。製膜室内の圧力は、 $0.01 \sim 3 \text{ Torr}$ であるが好ましくは $0.1 \sim 1 \text{ Torr}$ が良い。これらの圧力の調節は製膜室に接続される排気バルブの調整により、或いは担体気体である水素の量によってなされる。有機亜鉛化合物としては R_2Zn (R は有機基) で示される化合物を用いた。有機基としてはアルキル、アルケニル、アルキニルなどが含まれるが、中でもアルキル基が好ましく、特にメチルとエチルが好ましい。酸化剤としては、水、酸素、オゾン、またはアルコール、アルデヒド、ケトンなど酸素を分子内に含む有機化合物が含まれるが、特に水が好ましい。担体気体としては、アルゴン、ヘリウム、窒素などの不活性ガスではなく水素を用いることが良質な酸化亜鉛膜を形成するのに重要である。水素は有機亜鉛や酸化剤と混合して製膜室内に導入しても良いし、個別に導入しても良い。抵抗率の制御は酸化亜鉛膜中に第三族元素からなるドーパントを加えることで行うが、例えばドーパントとしてボロンを用いるのであれば、第三族元素からなる化合物としてジボランを用いる。第三族元素からなる化合物は有機ボラン化合物でも問題なく、特にトリメチルボランやトリエチルボランが好ましい。ドーパントとしてアルミニウムを用いるのであれば、第三族元素からなる化合物には有機アルミニウム化合物が用いられるが、特にトリメチルアルミニウムやトリエチルアルミニウムが好ましい。またドーパントとしてガリウムを用いても良いことは言うまでも無い。

【0 0 1 1】

なお作成した酸化亜鉛膜については、抵抗率、膜厚、透過率、ヘイズ率をそれぞれ抵抗測定器、エリプソメーター、分光光度計、ヘイズメーターで測定した。ヘイズ率とは (拡散光透過率) / (全光線透過率) $\times 100$ で表される値であり、JIS K 7 1 3 6 に準拠する方法で測定を行った。

【0 0 1 2】

上述のような実施の形態の具体的な例として、以下において、いくつかの実施例が比較例と共に説明される。

【実施例】

【0 0 1 3】

(比較例 1)

比較例 1 として、透明絶縁基板上に酸化亜鉛膜を形成して評価を行った。まずガラス基板を製膜室内に搬入し基板温度を 1 5 0 °C まで温調した。その後アルゴンを 6 0 0 s c c m、水を 1 0 0 s c c m、ジエチル亜鉛を 5 0 s c c m 導入した。この時の製膜室内の圧力は 1 T o r r であった。この条件で酸化亜鉛膜を 6 0 n m 堆積した。なお膜厚はエリプソメーターで測定した。作製された酸化亜鉛膜について、分光光度計を用いて透過率を測定した。その結果、波長 1 0 0 0 n m での透過率は 8 9 % であった。

【0 0 1 4】

(実施例 1)

実施例 1 においても透明絶縁基板上に酸化亜鉛膜を形成した。ただし、アルゴンにかえて水素が用いられていることにおいて比較例 1 と異なっていた。

【0 0 1 5】

その際、水素は 1 5 0 0 s c c m、水を 1 0 0 s c c m、ジエチル亜鉛を 5 0 s c c m 導入した結果、製膜室内の圧力は 1 T o r r となった。この条件で酸化亜鉛膜を 6 0 n m 堆積し、分光光度計を用いて透過率を測定した。その結果、波長 1 0 0 0 n m での透過率は 9 1 % であった。比較例 1 と実施例 1 との比較により、実施例 1 の方が、透過率が改善している。

【0 0 1 6】

(比較例 2)

比較例 2 として、透明絶縁基板上に酸化亜鉛膜を形成して評価を行った。まずガラス基板を製膜室内に搬入し基板温度を 1 5 0 °C まで温調した。その後アルゴンで 5 0 0 0 p p m に希釈されたジボランを 7 0 0 s c c m、水を 1 0 0 s c c m、ジエチル亜鉛を 5 0 s c c m 導入した。この時の圧力は 1 T o r r であった。この条件で酸化亜鉛膜を 1 . 5 μ m 堆積した。なお膜厚はエリプソメーターで測定した。作製された酸化亜鉛膜について、抵抗率、ヘイズ率、透過率を、それぞれ抵抗測定器、ヘイズメーター、分光光度計を用いて測定した。その結果、抵抗率が $3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 、ヘイズ率が 1 9 %、波長 1 0 0 0 n m での透過率は 7 6 % であった。

【0 0 1 7】

(実施例 2)

実施例 2 においても透明絶縁基板上に酸化亜鉛膜を形成した。ただし、アルゴンにかえて水素が用いられていることにおいて比較例 2 と異なっていた。

【0 0 1 8】

その際、水素は 1 0 0 0 s c c m、水素で 5 0 0 0 p p m に希釈されたジボラン 5 0 0 s c c m、水を 1 0 0 s c c m、ジエチル亜鉛を 5 0 s c c m 導入した結果、製膜室内の圧力は 1 T o r r となった。この条件で酸化亜鉛膜を 1 . 5 μ m 堆積した。作製された酸化亜鉛膜について、抵抗率、ヘイズ率、透過率を、それぞれ抵抗測定器、ヘイズメーター、分光光度計を用いて測定した。その結果、抵抗率が $9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、ヘイズ率が 2 0 %、波長 1 0 0 0 n m での透過率は 8 1 % であった。

【0 0 1 9】

以上の比較例 2 と実施例 2 との比較により、実施例 2 の方が、抵抗率が低くなり透過率も向上していることがわかる。この理由は定かでないが、水素雰囲気下で製膜することでアルゴン雰囲気下で製膜した時と比較してドーパントとしてのボロンが活性化されること、結晶粒界に過剰に存在している酸素量が低減されることなどにより、低抵抗、高透過な酸化亜鉛膜が得られたと考えられる。

【0 0 2 0】

(比較例 3)

図 1 に対応するタンデム型薄膜光電変換装置装置においては、透明絶縁基板 1 0 上に酸化錫からなる透明電極層 1 1 が形成されている。透明電極層 1 1 上には厚さ約 3 0 0 n m

の非晶質シリコン光電変換ユニット 20 がプラズマ CVD 法で形成された。非晶質シリコン光電変換ユニット 20 は p 型層 21、i 型層 22、n 型層 23 からなり、p 型層 21、n 型層 23 はそれぞれ 10 nm の厚さにされた。非晶質シリコン光電変換ユニット 20 上には、厚さ約 $1.4 \mu\text{m}$ の結晶質シリコン光電変換ユニット 30 がプラズマ CVD 法で作製された。結晶質シリコン光電変換ユニット 30 は p 型層 31、i 型層 32、n 型層 33 からなり、p 型層 31、n 型層 33 はいずれも 10 nm の厚さにされた。結晶質シリコン光電変換ユニット 30 上には、裏面電極層 40 を形成した。裏面電極層 40 は酸化亜鉛層 41 と Ag 層 42 からなり、厚さ 60 nm の酸化亜鉛層 41 は、比較例 1 に示す条件で形成した。また酸化亜鉛層 41 上には厚さ 200 nm の Ag 層 42 がスパッタリング法で形成された。このようにして得られたタンデム型薄膜光電変換装置に AM1.5 の光を $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の光量で照射して出力特性を測定したところ開放端電圧が 1.33 V、短絡電流密度が $11.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子が 72.0%、そして変換効率が 11.4% であった。

【0021】

(実施例 3)

実施例 3 においても、図 1 に示されているようなハイブリッド型薄膜太陽電池を作製した。ただし、実施例 3 においては、酸化亜鉛層 41 の製膜条件においてのみ比較例 3 と異なっていた。その際、酸化亜鉛層 41 の製膜条件において、実施例 1 に示す条件で製膜を行った。以上のようにして形成した実施例 3 のタンデム型薄膜太陽電池を比較例 3 と同一の条件下で出力特性を測定したところ、開放端電圧が 1.35 V、短絡電流密度が $12.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子が 71%、そして変換効率が 11.9% となり、比較例 3 と比較して性能改善がみられた。

【0022】

この理由については定かではないが、酸化亜鉛層自身の電氣的、光学的特性が向上していることに加え、結晶質シリコン光電変換ユニットの n 型層 33 の表面が水素雰囲気に晒されるため、n 型層 33 と酸化亜鉛層 41 の界面が清浄化され特性が向上したものと考えられる。

【0023】

(比較例 4)

図 2 に対応するタンデム型薄膜光電変換装置においては、透明絶縁基板 110 上に酸化亜鉛膜からなる透明電極層 111 が形成されている。透明電極層 111 の製膜条件としては、比較例 2 に示した条件で製膜を行った。透明電極層 111 上には厚さ約 330 nm の非晶質シリコン光電変換ユニット 220 がプラズマ CVD 法で形成された。非晶質シリコン光電変換ユニット 220 は p 型層 221、i 型層 222、n 型層 223 からなり、p 型層 221、n 型層 223 はそれぞれ 10 nm の厚さにされた。非晶質シリコン光電変換ユニット 220 上には、厚さ約 $1.65 \mu\text{m}$ の結晶質シリコン光電変換ユニット 330 がプラズマ CVD 法で作製された。結晶質シリコン光電変換ユニット 330 は p 型層 331、i 型層 332、n 型層 333 からなり、p 型層 331、n 型層 333 はいずれも 10 nm の厚さにされた。結晶質シリコン光電変換ユニット 330 上には、裏面電極層 440 を形成した。裏面電極層 440 は酸化亜鉛層 441 と Ag 層 442 からなり、厚さ 60 nm の酸化亜鉛層 441 を、スパッタリング法で形成した。また酸化亜鉛層 441 上には厚さ 200 nm の Ag 層 442 がスパッタリング法で形成された。このようにして得られたタンデム型薄膜光電変換装置に AM1.5 の光を $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の光量で照射して出力特性を測定したところ開放端電圧 1.30 V、短絡電流密度が $12.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子が 70.0%、そして変換効率が 11.3% であった。

【0024】

(実施例 4)

実施例 4 においても、図 2 に示されているようなハイブリッド型薄膜太陽電池を作製した。ただし、実施例 4 においては、酸化亜鉛層 111 の製膜条件においてのみ比較例 4 と異なっていた。その際、酸化亜鉛層 111 の製膜条件において、実施例 2 に示す条件で製

膜をおこなった。以上のようにして形成した実施例 4 のタンデム型薄膜太陽電池を比較例 3 と同一の条件下で出力特性を測定したところ、開放端電圧が 1 . 3 0 V、短絡電流密度が 1 2 . 6 m A / c m²、曲線因子が 7 1 %、そして変換効率が 1 1 . 6 % となり、比較例 4 と比較して性能改善がみられた。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 5 】

【図 1】本発明のハイブリッド型薄膜太陽電池の積層構造を示す模式的な断面図である。

【図 2】本発明のハイブリッド型薄膜太陽電池の積層構造を示す模式的な断面図である。

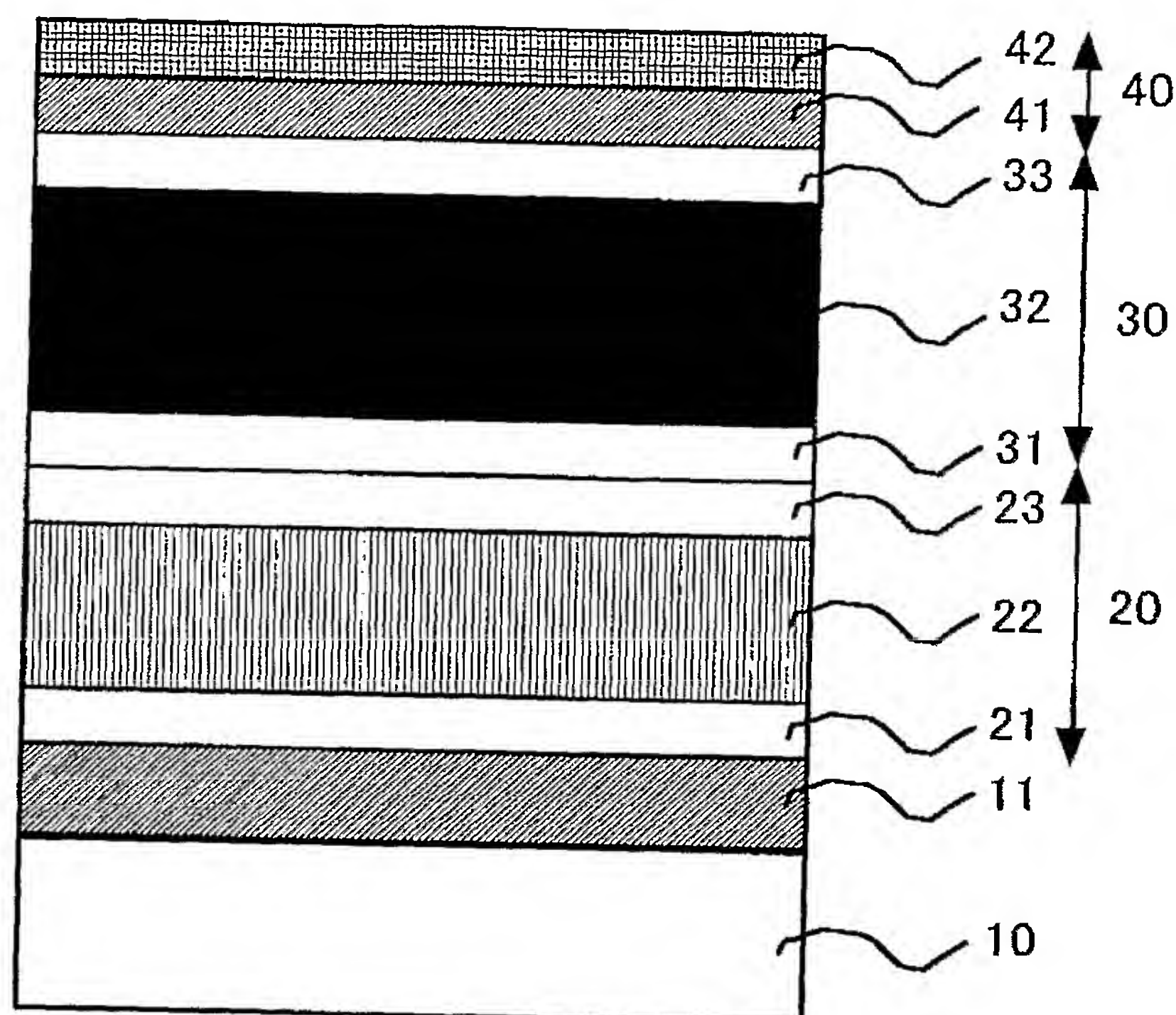
【符号の説明】

【 0 0 2 6 】

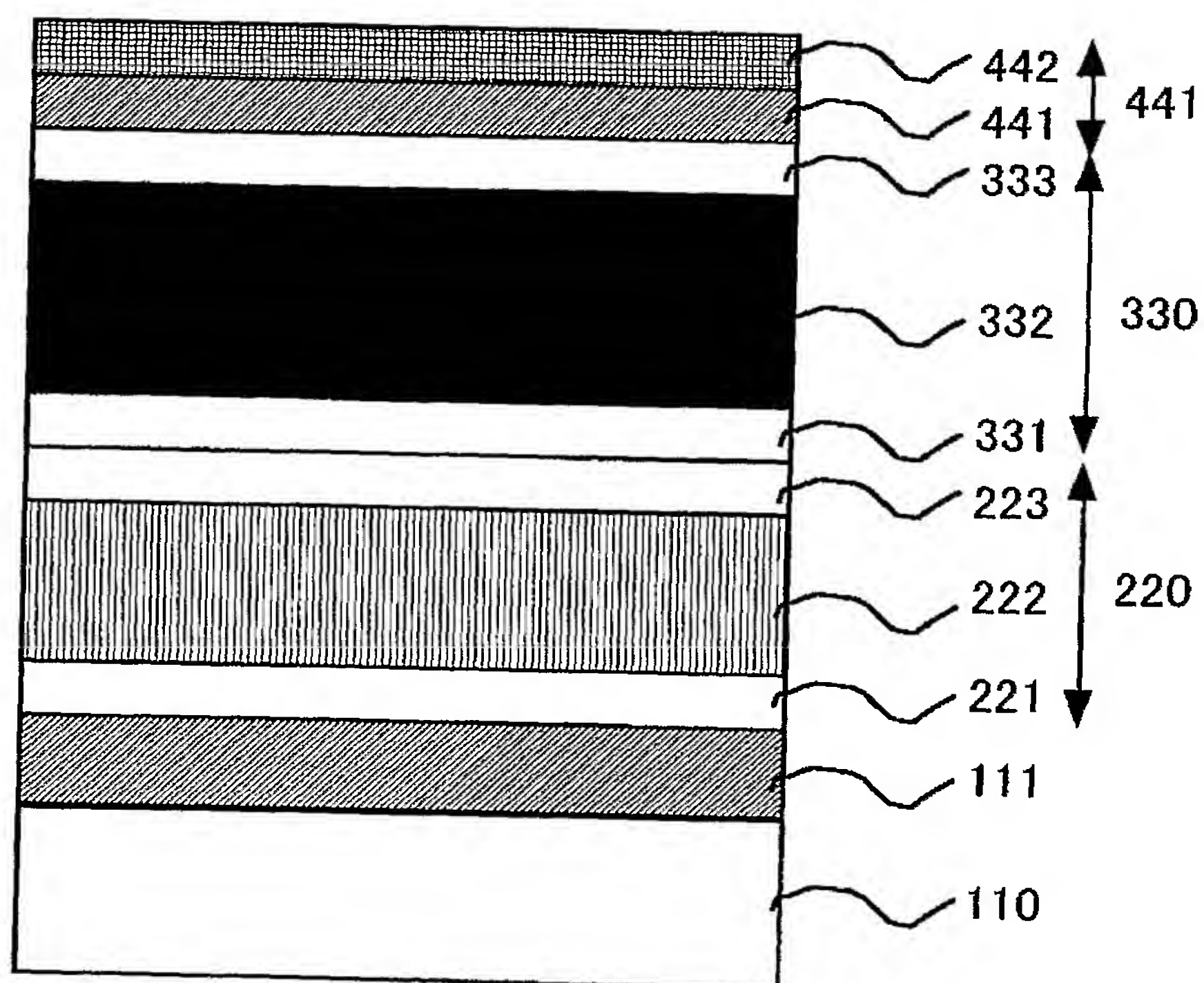
- 1 0, 1 1 0 透明絶縁基板
- 1 1, 1 1 1 透明電極層
- 2 0, 2 2 0 非晶質シリコン光電変換ユニット
- 2 1, 2 2 1 p 層
- 2 2, 2 2 2 i 層
- 2 3, 2 2 3 n 層
- 3 0, 3 3 0 結晶質シリコン光電変換ユニット
- 3 1, 3 3 1 p 層
- 3 2, 3 3 2 i 層
- 3 3, 3 3 3 n 層
- 4 0, 4 4 0 裏面電極層
- 4 1, 4 4 1 酸化亜鉛層
- 4 2, 4 4 2 A g 層

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な膜質の酸化亜鉛膜を安価に製造する方法を提供し、タンデム型薄膜光電変換装置の特性を向上することを目的とする。

【解決手段】 不活性ガス雰囲気下における有機亜鉛と酸化剤からなる酸化亜鉛膜の形成方法において、不活性ガスに水素を用いることで高品質な酸化亜鉛膜を安価に形成する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 3 8 8 4 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 9 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号
氏 名 株式会社カネカ